

1/5/1
DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

001396790

WPI Acc No: 1975-46487W/ 197528

Selective platinum-group metal hydrogenation catalysts - contg.
group Ib
and/or IIb metals

Patent Assignee: MAGYAR TUDOMANYOS AKAD (MAGY)

Number of Countries: 003 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2460078	A	19750703				197528
B						
HU 10341	T	19750828				197538
US 4021374	A	19770503				197719

Priority Applications (No Type Date): HU 73MA2526 A 19731219

Abstract (Basic): DE 2460078 A

Selective hydrogenation catalysts contain (a) at least one Pt-group metal and (b) at least one Group Ib metal and/or at least one Group IIb metal. The catalysts are highly selective (e.g. salicylaldehyde, trimethoxybenzaldehyde and 4-chlorobutyraldehyde can be prep'd. with almost 100% selectivity from the corresp. acid chlorides) and can be used for stereoselective hydrogenation (e.g. alpha-6-desoxy-5-oxytetracycline can be prep'd. form 6-desoxy-6-desmethyl-5-methylene-5-oxytetracycline). The catalysts contain no poisons (cf. quinoline/sulphur- and CO-poisoned Pd catalysts), can be repeatedly used and regelated, and are nonpyrophoric.

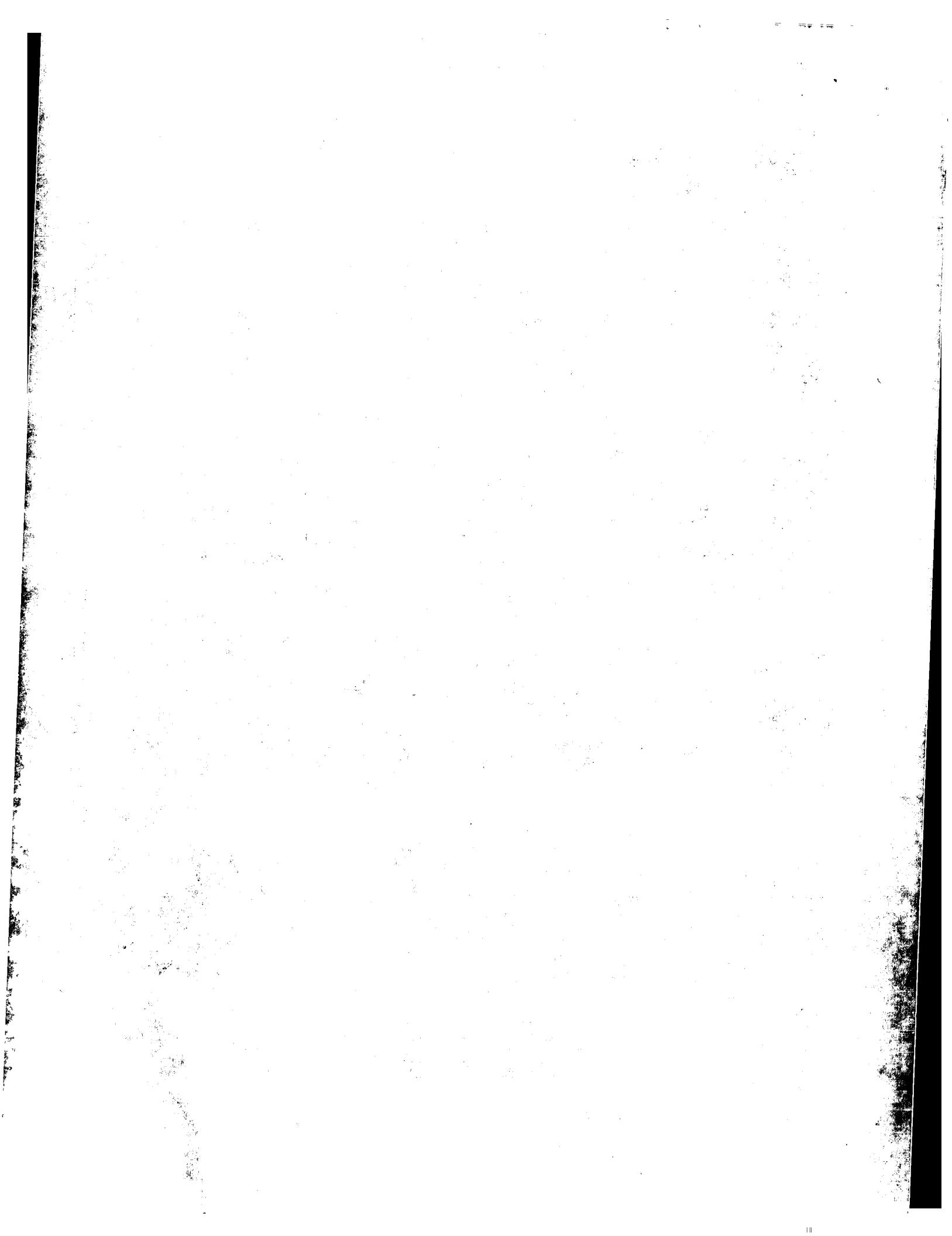
Component (a) is pref. Pd, Pt, Rh, Ir and/or Os, and component (b) is pref. (i) Cu, Ag and/or Au, and/or

Title Terms: SELECT; PLATINUM; GROUP; METAL; HYDROGENATION;
CATALYST; CONTAIN; GROUP; METAL

Derwent Class: J04

International Patent Class (Additional): B01J-011/00; B01J-023/66

File Segment: CPI



(51)

Int. Cl. 2:

B 01 J 23-66

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DEUTSCHE
PATENT- UND
MARKEN- AUSSTELLUNG
BERLIN

(11)

Offenlegungsschrift

24 60 078

(21)

Aktenzeichen:

P 24 60 078.0

(22)

Anmeldetag:

19. 12. 74

(43)

Offenlegungstag:

3. 7. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

19. 12. 73 Ungarn Ma-2526

A

(54)

Bezeichnung:

Selektive Hydrierkatalysatoren und Verfahren zur Herstellung derselben

(71)

Anmelder:

Magyar Tudomanyos Akademia, Budapest

(74)

Vertreter:

Beszedes, S. G., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8060 Dachau

(72)

Erfinder:

Petro, Jozsef, Dr.; Mathe, Tibor, Dr.; Tungler, Antal, Dr.;
Csürös, Zoltan, Dr.; Budapest

Vgl. Ber. - h. 38/75

DT 24 60 078 A1

© 6.75 509 827/851

10/80

2
DT 24 60 078 A1

DR. STEPHAN G. BESZÉDES
PATENTANWALT

806 DACHAU bei MÜNCHEN
POSTFACH 1168
AM HEIDEWEG 2

TELEPHON: DACHAU 4371
Postcheckkonto München (BLZ 700 100 80)
Konto-Nr. 1368 71
Bankkonto Nr. 90 637 bei der Kreis- und Stadt-
sparkasse Dachau-Indersdorf (BLZ 700 515 40)

P 765

2460078

B e s c h r e i b u n g

zur Patentanmeldung

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA

Budapest, Ungarn

betreffend

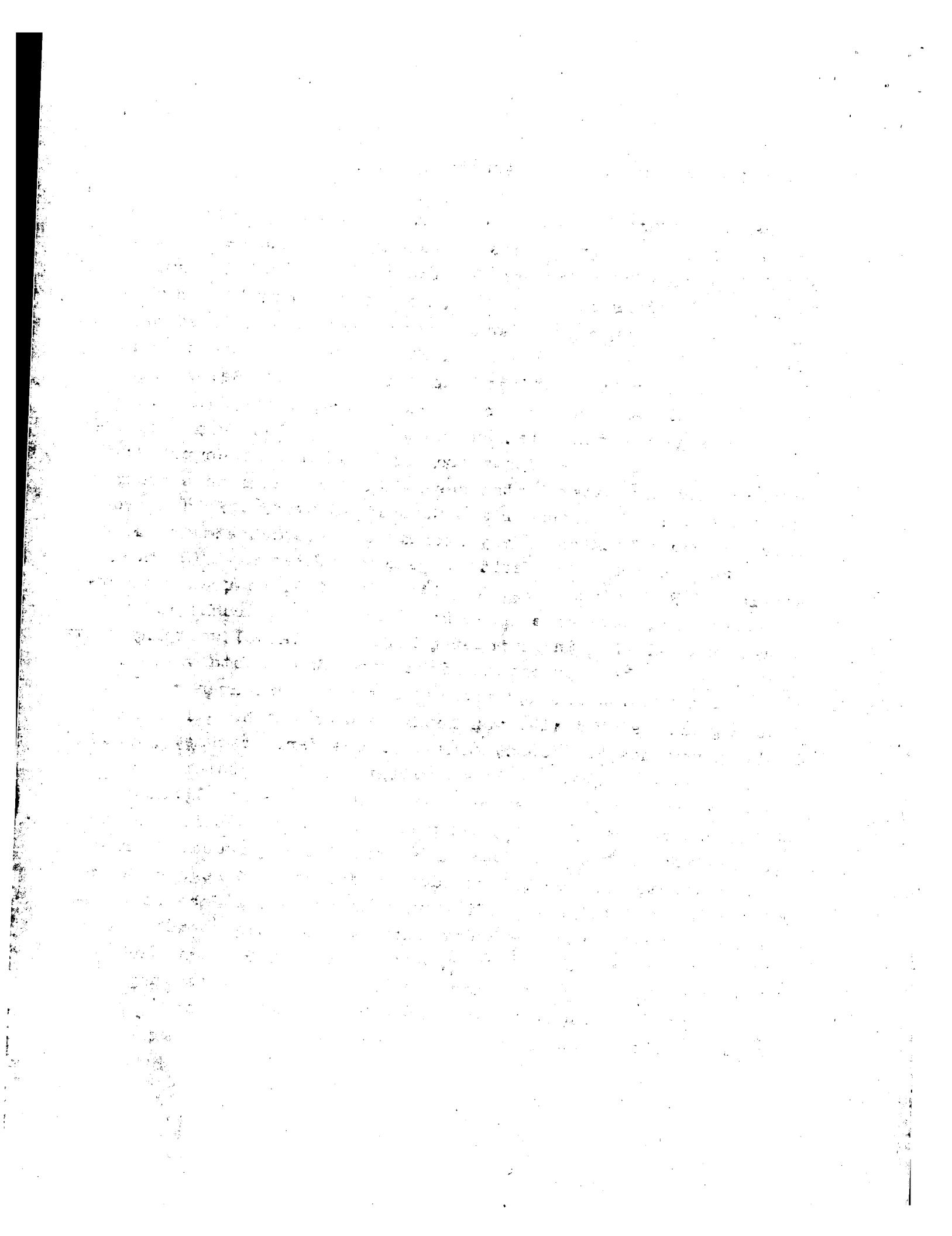
Selektive Hydrierkatalysatoren und Verfahren
zur Herstellung derselben

Die Erfindung betrifft selektive Hydrierkatalysatoren mit einem Gehalt an mindestens 1 Metall der Platingruppe des Periodensystems und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Die aus den Metallen der Platingruppe des Periodensystems, in erster Linie Platin und Palladium, hergestellten Katalysatoren werden weitverbreitet zum Hydrieren von unterschiedlichen funktionellen Gruppen aufweisenden Verbindungen verwendet. Im allgemeinen sind diese Katalysatoren bereits bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck aktiv, was ihre technische be-

ziehungsweise industrielle Anwendung sehr vereinfacht.

Es ist bekannt, daß die hohe Aktivität der aus den Metallen der Platingruppe des Periodensystems hergestellten Katalysatoren für zahlreiche Umsetzungen von Nachteil ist. Dies ist besonders dann der Fall, wenn das gewünschte Endprodukt weiterhydriert werden kann oder während des Hydrierens sich Stereoisomere bilden können. Ein charakteristisches Beispiel für die zu hohe Aktivität und unzureichende Selektivität der Katalysatoren aus den der Platingruppe des Periodensystems angehörenden Metallen ist die Herstellung von Aldehyden aus Säurechloriden. Bei der allgemein bekannten Rosenmund-Reaktion wird die Selektivität des Palladiumkatalysators dadurch erhöht, daß der Katalysator mit Chinolin-Schwefel, Kohlenoxyd oder anderen bekannten Katalysatorgiften, wie Schwefel oder Stickstoff enthaltenden Verbindungen, vergiftet wird (E. Moesettig und R. Mozinga: Org. Reaction IV, 362). Dadurch kann erreicht werden, daß der bei der Hydrierung des Säurechlorides entstehende Aldehyd in geringerem Maße zum Alkohol weiterhydriert wird, als dies bei Verwendung nicht vergifteter Katalysatoren der Fall ist. Dies ist das einzige bekannte Verfahren zur Änderung der Selektivität von Katalysatoren aus Metallen der Platingruppe des Periodensystems. Dieses Verfahren hat jedoch zahlreiche Nachteile: Die Selektivität des Katalysators ist nicht genügend gut, die erforderliche Menge des Katalysatorgiftes muß für jede Katalysatorcharge gesondert bestimmt werden, der Katalysator kann im allgemeinen nur 1-mal verwendet werden, das Katalysatorgift erschwert oder verhindert die Regenerierung und durch das Katalysatorgift können unerwünschte Nebenreaktionen hervorgerufen und die Endprodukte verunreinigt werden, was besonders bei der Herstellung pharmazeutischer Produkte außerordentlich ungünstig ist. Diese erschweren die Herstellung des Katalysators und seine Anwendung bei verschiedenen Hydrierreaktionen wesentlich.



Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Behebung der Nachteile des Standes der Technik Hydrierkatalysatoren mit einem Gehalt an mindestens 1 Metall der Platingruppe des Periodensystems mit bedeutend erhöhter Selektivität und ein einfaches Verfahren zur Herstellung derselben zu schaffen.

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, daß die Selektivität von Metalle der Platingruppe des Periodensystems enthaltenden Katalysatoren bedeutend erhöht ist, wenn sie mit mindestens 1 Metall der Gruppe Ib und/oder IIb des Periodensystems vereinigt sind, wozu bei der Herstellung des Katalysators die Verbindung des Metalles der Platingruppe des Periodensystems beziehungsweise die Verbindungen der Metalle der Platingruppe des Periodensystems mit einer Verbindung beziehungsweise Verbindungen mindestens 1 Metalles der Gruppe Ib und/oder IIb des Periodensystems zusammen abgeschieden und reduziert werden kann beziehungsweise können. Ferner beruht die Erfindung auf der Feststellung, daß bei der Herstellung des Katalysators durch Änderung der Menge der Verbindung beziehungsweise Verbindungen des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib und/oder IIb des Periodensystems die Selektivität innerhalb weiter Grenzen und in einem Maße geändert werden kann, daß mit den Katalysatoren auch stereospezifische Hydrierungen durchgeführt werden können:

Gegenstand der Erfindung sind daher selektive Hydrierkatalysatoren mit einem Gehalt an mindestens 1 Metall der Platingruppe des Periodensystems, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie auch mindestens 1 Metall der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder mindestens 1 Metall der Gruppe IIb des Periodensystems enthalten.

Vorteilhafterweise können das Metall beziehungsweise die Metalle der Platingruppe des Periodensystems Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und/oder Osmium, das Metall beziehungs-

2460078

weise die Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems Kupfer, Silber und/oder Gold und das Metall beziehungsweise die Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems Cadmium, Zink und/oder Quecksilber sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß Ionen, Komplexe beziehungsweise Hydroxyde mindestens 1 Metalles der Platingruppe des Periodensystems zusammen mit Ionen, Komplexen beziehungsweise Hydroxyden mindestens 1 Metalles der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder Ionen, Komplexen beziehungsweise Hydroxyden mindestens 1 Metalles der Gruppe IIb des Periodensystems abgeschieden und reduziert werden.

Zweckmäßigerweise werden die Metallionen aus einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, gemeinsam abgeschieden und reduziert.

Als besonders vorteilhaft erwies es sich, den Katalysator auf einen Katalysatorträger aufzubringen. Als Katalysatorträger werden vorzugsweise Aktivkohle, Aluminiumoxyd und Siliciumdioxyd sowie ferner die verschiedenen Molekularsiebe verwendet. Dabei kann zweckmäßigerweise so vorgegangen werden, daß der Katalysatorträger mit einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, in Berührung gebracht und, gegebenenfalls nach Einstellen des pH-Wertes, bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und

unter einem Druck von 1 bis 10 atm mit Wasserstoff behandelt wird.

So wird nach einer zweckmäßigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Abscheidung der Metallverbindungen und ihre Reduktion in der Weise durchgeführt, daß mit einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, ein Katalysatorträger imprägniert und der imprägnierte Katalysatorträger bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und unter einem Druck von 1 bis 15 atm, insbesondere 1 bis 10 atm, mit Wasserstoff behandelt wird.

Nach einer anderen vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Abscheidung der Metallverbindungen und ihre Reduktion in der Weise durchgeführt, daß zu einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, ein Katalysatorträger zugegeben und die auch den Katalysatorträger enthaltende Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, insbesondere 20 bis 80°C, und unter einem Druck von 1 bis 15 atm, insbesondere 1 bis 10 atm, mit Wasserstoff umgesetzt wird.

Es ist bevorzugt, auf den Katalysatorträger 0,5 bis 10 Gew.-% des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und 0,05 bis 10 Gew.-% des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib und/oder IIb des Periodensystems aufzubringen.

Von den Hauptvorteilen der erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren und des Verfahrens zur Herstellung derselben seien folgende erwähnt:

- a) Die erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren können durch ein sehr einfaches Verfahren, welches keine speziellen Vorrichtungen erfordert, hergestellt werden.
- b) Die Selektivität der erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren ist außerordentlich gut. Mit ihnen können zahlreiche Aldehyde aus den entsprechenden Säurechloriden mit nahezu 100%-iger Selektivität hergestellt werden (zum Beispiel Salicylaldehyd, Trimethoxybenzaldehyd und γ -Chlorbutyraldehyd).
- c) Mit den erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren können zahlreiche Verbindungen stereospezifisch hydriert werden. Es ist besonders vorteilhaft, daß sich in Gegenwart des Hydrierkatalysators die biologisch aktiver Form bildet. Als Beispiele seien die Herstellung des α -6-Desoxy-5-oxytetraacyclines durch stereospezifische Hydrierung des 6-Desoxy-6-desmethyl-6-methylen-5-oxy-tetracyclines sowie die stereospezifische Hydrierung von Steroiden und die Herstellung von Chinolizinderivaten erwähnt.
- d) Die erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren enthalten kein Gift, können also das Reaktionsprodukt nicht verunreinigen. Dies ist besonders bei der Herstellung von pharmazeutischen Produkten von Vorteil.

-) Die erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren können mehrmals benutzt und regeneriert werden.
- f) Je nach der Menge des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib beziehungsweise IIb des Periodensystems sind die erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren nur in geringem Maße oder überhaupt nicht pyrophor. Dadurch ist bei ihrer technischen Anwendung beziehungsweise ihrer Anwendung im Betrieb die Unfallgefahr geringer, als dies zum Beispiel bei den herkömmlichen Palladiumkatalysatoren der Fall ist.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden nicht als Beschränkung aufzufassenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In diesem wird eine Verfahrensweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren am Beispiel eines Palladium/Kupfer-Katalysators erläutert.

Es wurden 95 g feinkörnige Aktivkohle mit einer Teilchengröße von weniger als 100μ 2 bis 3 Stunden lang bei einer Temperatur von 100 bis 150°C und unter einem Vakuum von 20 Torr wärmebehandelt. Danach wurde getrennt eine Lösung wie folgt hergestellt: Es wurden 8,3478 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid in $9,5 \text{ cm}^3$ einer 36%-igen Salzsäure gelöst und die Lösung wurde auf 100 cm^3 verdünnt; dann wurden 1,6358 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ in 100 cm^3 destilliertem Wasser gelöst und der Lösung 10 cm^3 einer 10 gew.-%igen Polyvinylalkohollösung zugesetzt; schließlich wurden beide Lösungen miteinander vermischt. Der in der

2460078

beschriebenen Weise vorbereitete Katalysatorträger wurde mit der so erhaltenen Lösung imprägniert. Anschließend wurde die Imprägnierlösung unter einem Vakuum von 20 Torr auf der Oberfläche des Katalysatorträgers trocknen gelassen. Der imprägnierte Katalysatorträger wurde durch Vermischen mit Natronlauge neutralisiert und dann in einen an einen Schütteltisch angebrachten Hydrierkolben überführt und in diesem bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck sowie bei einer Schüttelgeschwindigkeit von 150 Schwingungen/Minute mit Wasserstoff gesättigt. Nach der Beendigung der Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator durch ein Glasfilter abfiltriert und mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Katalysator konnte ohne Einhalten besonderer Sicherheitsmaßnahmen an der Luft getrocknet werden.

Der in der beschriebenen Weise hergestellte Katalysator war bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck aktiv und wurde vorteilhaft für selektive und stereospezifische Hydrierungen verwendet. Zum Beispiel konnte mit ihm aus Salicylsäurechlorid mit 100%-iger Selektivität Salicylaldehyd hergestellt werden. Auch zur stereospezifischen Hydrierung von Oxytetracyclinderivaten war er sehr geeignet.

Beispiel 2

Es wurden 4,1739 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid in 4 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde auf 50 cm³ verdünnt und mit einer Lösung von 1,5507 g Kupferchlorid beziehungsweise Kupfer(II)-chlorid in 30 cm³ destilliertem Wasser vereinigt. Dann wurden 18 cm³ einer Polyvinylacetatlösung mit einem Gehalt an 10 Gew.-% Polyvinylacetat zugesetzt. Die erhaltene Lösung wurde auf 1 000 cm³ verdünnt. Nach Einstellen des pH-Werts wurden 47,5 g feinkörnige Aktivkohle zugesetzt.

Unter ständigem Rühren wurde 1 Stunde lang Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Danach wurde der Katalysator absetzen gelassen, dekantiert, durch ein Glasfilter filtriert und mit Wasser gewaschen.

Auch dieser Katalysator war bereits bei Zimmertemperatur aktiv. Er wurde vorzugsweise zur stereospezifischen Hydrierung von verschiedenen Steroiden und Chinolizinderivaten verwendet. Der Katalysator war nicht pyrophor.

Beispiel 3

Es wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gearbeitet, die Imprägnierlösung wurde jedoch wie folgt hergestellt: Es wurden 1,2785 g $H_2[PtCl_6] \cdot 6 H_2O$ in 5 cm³ einer 36%-igen Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde auf 50 cm³ verdünnt. Es wurde 0,3378 g $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 50 cm³ destilliertem Wasser gelöst und der Lösung wurden 6 cm³ einer Polyvinylacetatlösung mit einem Gehalt an 10 Gew.-% Polyvinylacetat zugesetzt. Die Lösung wurde mit der Hexachloroplatin(IV)-säurelösung vereinigt. Mit der so erhaltenen Lösung wurden 95 g feinkörnige Aktivkohle imprägniert. Die Weiterbehandlung des imprägnierten Katalysatorträgers wurde wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

Der erhaltene Katalysator konnte außerordentlich vorteilhaft zur stereospezifischen Hydrierung von verschiedenen Steroidverbindungen und Oxytetracyclinderivaten verwendet werden. So konnte durch Hydrieren von 6-Desoxy-6-desmethyl-6-methylen-5-oxytetracyclinsulfosalicylat an diesem Katalysator das α -6-Desoxy-5-oxytetracyclin mit 100%-iger Selektivität und in sehr guter Ausbeute hergestellt werden. Die Stereospezifität des Katalysators war also außerordentlich gut.

Beispiel 4

Es wurden 95 g feinkörniges Siliciumdioxyd der im Beispiel 1 beschriebenen Wärmebehandlung unterzogen. Es wurden getrennt 8,3478 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid in 9,5 cm³ konzentrierter Salzsäure gelöst und die Lösung wurde auf 50 cm³ verdünnt; dann wurden 1,4875 g Goldchlorid beziehungsweise Gold(III)-chlorid zugesetzt. Mit dieser Imprägnierlösung wurde der Siliciumdioxydkatalysatorträger imprägniert. Im übrigen wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gearbeitet.

Der erhaltene Katalysator konnte sehr vorteilhaft zur stereospezifischen Hydrierung von Steroidverbindungen und Oxytetracyclinderivaten verwendet werden.

Beispiel 5

Es wurde in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß die Ausgangslösung außer dem Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid 0,4700 g CdCl₂ · 2,5 H₂O enthielt und auf einen Aluminiumoxydkatalysatorträger aufgebracht wurde.

Der erhaltene Katalysator konnte sehr vorteilhaft für selektive und stereospezifische Hydrierungen eingesetzt werden. So konnten mit ihm zum Beispiel durch Hydrieren der entsprechenden Säurechloride Trimethoxybenzaldehyd, Salicylaldehyd und γ -Chlorbutyraldehyd in 100%-iger Selektivität hergestellt werden.

Beispiel 6

Es wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gearbeitet, die Imprägnierlösung enthielt jedoch außer der angegebenen Menge Palladiumchlorid 0,3725 g Zink(II)-chlorid.

Der erhaltene Katalysator war bei der Herstellung von Aldehyden aus Säurechloriden sehr selektiv. Ferner war er zur stereospezifischen Hydrierung von Steroidverbindungen und Chinolizinderivaten geeignet.

Beispiel 7

Der Katalysator wurde in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise hergestellt, die Ausgangslösung enthielt jedoch außer dem Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid 0,6715 g Quecksilberchlorid beziehungsweise Quecksilber(II)-chlorid.

Der Katalysator konnte vorteilhaft zur selektiven Hydrierung von Säurechloriden verwendet werden.

Beispiel 8

Es wurde ein Katalysator mit der folgenden Imprägnierlösung nach der im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise hergestellt: Es wurden 6,2857 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid in 7 cm³ einer 36%-igen Salzsäure gelöst und die Lösung wurde auf 100 cm³ verdünnt. Dann wurden 0,1527 g Goldchlorid beziehungsweise Gold(III)-chlorid, 0,5645 g Kupferchlorid beziehungsweise Kupfer(II)-chlorid

2460078

und 0,2177 g Zink(II)-chlorid zugesetzt. Nach dem Imprägnieren wurde der Katalysator in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Der erhaltene Katalysator war nicht pyrophor und zur stereospezifischen Hydrierung von Chinolizinderivaten und Steroidverbindungen geeignet.

Beispiel 9

Es wurde ein Katalysator in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise aus der folgenden Lösung hergestellt: 0,6875 g Rhodiumchlorid beziehungsweise Rhodium(III)-chlorid, 0,1175 g Kupferchlorid beziehungsweise Kupfer(II)-chlorid und 0,1211 g Goldchlorid beziehungsweise Gold(III)-chlorid in 120 cm³ Lösung. Abweichend von der im Beispiel 2 beschriebenen Verfahrensweise wurde der Katalysator in einem Schüttelautoklaven bei einer Temperatur von 85°C und unter einem Druck von 15 atm mit Wasserstoff gesättigt.

Beispiel 10

Es wurde nach der im Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise die folgende Imprägnierlösung verwendet: 0,4527 g (NH₄)₂[OsCl₆] und 0,1128 g CuCl₂ · 2 H₂O in 100 cm³ Lösung. Der Katalysator wurde unter den im Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen mit Wasserstoff gesättigt.

Der erhaltene Katalysator konnte vorteilhaft zur stereospezifischen Hydrierung von Steroidverbindungen, Chinolizinderivaten und Oxytetracyclinderivaten verwendet werden.

Beispiel 11

Es wurde ein Katalysator in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise mit der folgenden Imprägnierlösung hergestellt: 4,1739 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid, 1,1125 g $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,8543 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 cm³ Lösung. Mit dieser Lösung wurden 47,5 g feinkörnige Aktivkohle imprägniert und im übrigen in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise behandelt.

Der erhaltene Katalysator konnte vorteilhaft zur stereospezifischen Hydrierung von Steroidverbindungen und Oxytetracyclinderivaten verwendet werden.

Beispiel 12

Die Menge und die Vorbereitung des Katalysatorträgers sowie die Zusammensetzung der Imprägnierlösung waren die gleichen wie die im Beispiel 1. Der imprägnierte Träger wurde in eine Natriumhydroxydlösung eingerührt. Dem Gemisch wurden in kleinen Portionen 150 cm³ einer 10 gew.-%igen Natriumborhydridlösung (NaBH_4 -Lösung) zugesetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang weitergerührt und dann in einen Hydrierkolben überführt, wobei die Wasserstoffaufnahme gemessen wurde. Es wurde nur eine minimale Wasserstoffaufnahme beobachtet. Die Abscheidung und Reduktion der Metallionen sind also durch die Wirkung des Natriumborhydrides vor sich gegangen.

Der erhaltene Katalysator konnte vorteilhaft zur selektiven Hydrierung von Säurechloriden und stereospezifischen Hydrierung von Oxytetracyclinderivaten verwendet werden.

Beispiel 13

Es wurde eine Imprägnierlösung wie folgt hergestellt: Es wurden 8,3487 g Palladiumchlorid beziehungsweise Palladium(II)-chlorid in 9 cm³ einer 36%-igen Salzsäure gelöst und die Lösung wurde auf 100 cm³ verdünnt. Dann wurden 0,6785 g Kupferchlorid beziehungsweise Kupfer(II)-chlorid und 0,3100 g Zink(II)-chlorid in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst und der Lösung wurden 12 cm³ einer 10 gew.-% igen Polyvinylacetatlösung zugesetzt. Die beiden Lösungen wurden vereinigt und mit 25 cm³ 25%-igem Ammoniumhydroxyd versetzt. Mit der die 3 Metalle nun als Komplex enthaltenden Lösung wurden 95 g Aktivkohle imprägniert. Der imprägnierte Träger wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Der erhaltene Katalysator konnte vorteilhaft für selektive und stereospezifische Hydrierungen eingesetzt werden.

Beispiel 14

Es wurden der Imprägnierlösung des Beispiele 2 47,5 g feinkörnige Aktivkohle zugesetzt. Dann wurden unter ständigem Rühren 100 cm³ einer 40%-igen Ameisensäure zugesetzt. Die Lösung mit dem Katalysator wurde noch 1 Stunde weitergerührt. Danach wurde der Katalysator absetzen gelassen, dekantiert, durch ein Glasfilter filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Katalysator wurde dann in einen Hydrierkolben überführt, wobei seine Wasserstoffaufnahme gemessen wurde. Die Wasserstoffaufnahme war gering und betrug nicht einmal 5% derjenigen Menge, welche der nicht mit Ameisensäure behandelte Katalysator aufnahm. Der Katalysator wurde erneut abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Mit dem erhaltenen Katalysator konnten Säurechloride mit ausgezeichneter Selektivität zu Aldehyden reduziert werden. Ferner war der Katalysator für stereospezifische Hydrierungen geeignet.

Patentansprüche

509827 / 0851

Patentansprüche

- 1.) Selektive Hydrierkatalysatoren mit einem Gehalt an mindestens 1 Metall der Platingruppe des Periodensystems, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch mindestens 1 Metall der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder mindestens 1 Metall der Gruppe IIb des Periodensystems enthalten.
- 2.) Hydrierkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall beziehungsweise die Metalle der Platingruppe des Periodensystems Palladium, Platin, Rhodium, Iridium und/oder Osmium, das Metall beziehungsweise die Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems Kupfer, Silber und/oder Gold und das Metall beziehungsweise die Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems Cadmium, Zink und/oder Quecksilber sind.
- 3.) Verfahren zur Herstellung der Hydrierkatalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Ionen, Komplexe beziehungsweise Hydroxyde mindestens 1 Metalles der Platingruppe des Periodensystems zusammen mit Ionen, Komplexen beziehungsweise Hydroxyden mindestens 1 Metalles der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder Ionen, Komplexen beziehungsweise Hydroxyden mindestens 1 Metalles der Gruppe IIb des Periodensystems abscheidet und reduziert.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallionen aus einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems

und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, gemeinsam abscheidet und reduziert.

- 5.) Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abscheidung der Metallverbindungen und ihre Reduktion in der Weise durchführt, daß man mit einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, einen Katalysatorträger, vorzugsweise Aktivkohle, Aluminiumoxyd, Siliciumoxyd oder ein Molekularsieb, imprägniert und den imprägnierten Katalysatorträger bei einer Temperatur von 0 bis 100°C und unter einem Druck von 1 bis 15 atm, insbesondere 1 bis 10 atm, mit Wasserstoff behandelt.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abscheidung der Metallverbindungen und ihre Reduktion in der Weise durchführt, daß man zu einer Lösung, welche lösliche Salze des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib des Periodensystems und/oder des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe IIb des Periodensystems enthält, einen Katalysatorträger zugibt und die auch den Katalysatorträger enthaltende Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, insbesondere 20 bis 80°C, und unter einem Druck von 1 bis 15 atm, insbesondere 1 bis 10 atm, mit Wasserstoff umsetzt.

2460078

- 7.) Verfahren nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man auf den Katalysatorträger 0,5 bis 10 Gew.-% des Metalles beziehungsweise der Metalle der Platingruppe des Periodensystems und 0,05 bis 10 Gew.-% des Metalles beziehungsweise der Metalle der Gruppe Ib und/oder IIb des Periodensystems aufbringt.

509827/0851